

REC'D 04 NOV 2003

WIPO PCT

PCT/KR 03/02192

RO/KR 20.10.2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-308679  
[ST. 10/C]: [JP2002-308679]

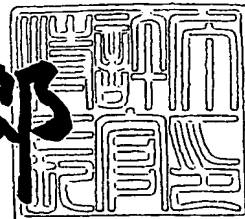
出 願 人  
Applicant(s): 三星電子株式会社  
独立行政法人産業技術総合研究所

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎





【書類名】 特許願

【整理番号】 415-02330

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G11B 7/00  
G11B 7/26  
H01L 21/30

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内

【氏名】 桑原 正史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 三星電子株式会社内

【氏名】 金 朱鎬

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内

【氏名】 富永 淳二

【特許出願人】

【識別番号】 500356706

【氏名又は名称】 日本サムスン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100070150

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊東 忠彦

【電話番号】 03-5424-2511



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002989

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成材料およびパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理基板上に形成された熱感応性物質層と、  
前記熱感応性物質層と前記被処理基板との間に形成された第 1 の光吸収熱変換層と、

前記熱感応性物質層の前記第 1 の光吸収熱変換層が存在しない側に設けた第 2 の光吸収熱変換層とを有し、

前記第 1 の光吸収熱変換層と前記第 2 の光吸収熱変換層が前記熱感応性物質層を挟む構造としたことを特徴とするパターン形成材料。

【請求項 2】 前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層は、前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層に照射される活性光を熱に変換することを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成材料。

【請求項 3】 前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層は Ge—Sb—Te 合金を含むことを特徴とする請求項 2 記載のパターン形成材料。

【請求項 4】 前記熱感応性物質層は、別の活性光が照射されることによって溶解液である現像液に不溶から可溶に、もしくは可溶から不溶に性質が変化することを特徴とする請求項 1～3 のうち、いずれか 1 項記載のパターン形成材料。

【請求項 5】 前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層によって前記活性光から変換された熱によって、前記熱感応性物質層が、前記別の活性光の照射によって前記現像液に不溶から可溶へと変化する性質が失われること特徴とする請求項 4 記載のパターン形成材料。

【請求項 6】 前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層によって前記活性光から変換された熱によって、前記熱感応性物質層が前記現像液に可溶から不溶へと変化することを特徴とする請求項 4 記載のパターン形成材料。

【請求項 7】 前記熱感応性物質層は、ポジ型ホトレジストからなることを



特徴とする請求項 5 記載のパターン形成材料。

【請求項 8】 前記熱感応性物質層は、ネガ型ホトレジストからなることを特徴とする請求項 6 記載のパターン形成材料。

【請求項 9】 前記被処理基板と前記第 2 の光吸収熱変換層の間に、少なくとも 1 層以上の熱保護層を有することを特徴とする請求項 1～8 のうち、いずれか 1 項記載のパターン形成材料。

【請求項 10】 前記熱保護層は前記被処理基板と前記第 1 の光吸収熱変換層の間に設けた基板保護層であることを特徴とする請求項 9 記載のパターン形成材料。

【請求項 11】 前記熱保護層は前記熱感応性物質層と前記第 1 の光吸収熱変換層の間に設けた熱緩衝層であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載のパターン形成材料。

【請求項 12】 前記熱保護層は前記熱感応性物質層と前記第 2 の光吸収熱変換層の間に設けた別の熱緩衝層であることを特徴とする請求項 9～11 のうち、いずれか 1 項記載のパターン形成材料。

【請求項 13】 前記第 2 の光吸収熱変換層の上にキャップ層を設けたことを特徴とする請求項 1～12 のうち、いずれか 1 項記載のパターン形成材料。

【請求項 14】 請求項 1～13 いずれか 1 項記載のパターン形成材料を用いたパターン形成方法。

【請求項 15】 被処理基板上に形成された熱感応性物質層と、前記熱感応性物質層と前記被処理基板との間に形成された第 1 の光吸収熱変換層と、前記熱感応性物質層の前記第 1 の光吸収熱変換層が存在しない側に設けた第 2 の光吸収熱変換層とを有し、前記第 1 の光吸収熱変換層と前記第 2 の光吸収熱変換層が前記熱感応性物質層を挟む構造としたことを特徴とするパターン形成材料を用いたパターンニング方法であって、

活性光を前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層に照射することにより、前記第 1 の光吸収熱変換層および前記第 2 の光吸収熱変換層が発熱する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程の発熱により、削除部と成形部からなる前記熱感応性物質層の



前記成形部が変質する第2の工程と、

前記削除部を前記熱感応性物質層より剥離する第3の工程を含むことを特徴とするパターンニング方法。

【請求項16】 前記第2の工程は、前記成形部の変質の後、別の活性光を前記熱感応性物質層に照射する露光工程をさらに含むことを特徴とする請求項15記載のパターンニング方法。

【請求項17】 前記第1の工程は、前記活性光を前記第1の光吸収熱変換層および前記第2の光吸収熱変換層に照射する前に、別の活性光を前記熱感応性物質層に照射する露光工程をさらに含むことを特徴とする請求項15記載のパターンニング方法。

【請求項18】 前記熱感応性物質層はポジ型ホトレジストからなることを特徴とする請求項15～17のうち、いずれか1項記載のパターンニング方法。

【請求項19】 前記熱感応性物質層はネガ型ホトレジストからなることを特徴とする請求項15記載のパターンニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被処理基板の微細加工に係り、更には被処理基板上の微細パターン形成材料および微細パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路や光ディスク原盤のような電子、電気部品の製造に際し、真空紫外光（VUV）、X線などを用いる光リソグラフィー法のような微細パターン形成方法についての研究が盛んに行われ、現在ではこれらの技術を用いて線幅0.1 $\mu$ m以下の微細構造が実現しており、数年後の実用化が期待されている。（例えば非特許文献1参照。）。

【0003】

現在、電子、電気部品製造用のレジストパターンは、所定のマスクパターンを通して感光性レジスト膜に活性光を照射して画像を形成したのち、現像すること



によって作製されているが、形成されるレジストパターンの最小寸法は、光の回折により制限されるため、実用上は使用波長を若干下回る程度の寸法が限度となっている。ところで、この回折限界は、使用する光の波長とレンズの開口数に依存し、波長の短い光を用いるほど、またレンズの開口度を大きくするほど限界値を小さくすることができるが、レンズの開口度の増大は、技術上ほぼ限界に達しているため、現在は波長の短い光を使用することにより、レジストパターンの微細化をはかる方向に進んでいる。

#### 【0004】

このため、深紫外光、レーザ光、軟X線などを用いた新しい露光技術に対する研究が行われ、KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザを用いて寸法150nm前後の微細化が可能になったが、高性能光源の開発、光学材料やレジスト材料における特性の改善など付随する周辺技術の問題点をも解決しなければならない。たとえ解決できたとしても、これらの技術では、光源や光学系が大型であり、またエネルギー消費も莫大なものとなる。

#### 【0005】

また、電子線リソグラフィ法は、電子線を使用するため、光に比べて、はるかに微細な加工が可能であり、数nmの加工寸法が実現している。しかし、電子線の加速や偏向を真空中で行わなければならないため、真空槽が必要であり、また、電子を加速、偏向するための電極や電源なども大がかりである。更に数10kVという高い加速電圧を用いるため安全性についての配慮が必要になってくる。

#### 【0006】

以上のように、光の短波長化や電子線利用の微細パターン形成は、高コストな技術になってしまう。このような従来の微細パターン形成方法がもつ欠点を克服するために、種々のパターン形成方法が提案されている。例えばレーザ光をカルコゲン化合物に照射して熱を発生させ、カルコゲン化合物中に結晶状態の差を発生させてパターンを描画する方法が提案されている（例えば特許文献1参照）。この方法では、結晶状態の違いによるエッチングレートを利用して微細加工するもので、回折限界を超えたパターン描画が可能である。しかし、結晶状態の



違いによるエッチングレートの差が極めて小さい上、カルコゲン化合物の膜は必ずしも均一でないため、同じ結晶状態の膜でもエッチングレートが異り、特に粒界部分が先にエッチングされることにより品質のよい微細パターンを得ることは困難である。また、カルコゲン化合物を必ず用いなければならないため、半導体の微細加工には適用できないし、カルコゲン化合物の変形に起因するトラブルも避けられないという欠点がある。

#### 【0007】

そのほか、活性光による熱でレジストに描画するパターン形成材料及びパターン形成方法も提案されている。(例えば非特許文献2参照。)。これは、被処理基板と被加工層であるレジストの間に  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  からなる光吸収熱変換層を設け、当該光吸収熱変換層に活性光を照射することで熱を発生させ、その上のレジスト層に、熱による化学反応を生じさせて微細パターンを形成するというものである。この方法で、100nmの加工寸法が得られている。活性光の光源として安価な半導体レーザーを用いているため、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、もしくは電子線を用いた場合のように、高性能で高価な光源を必要とせず、またエネルギー消費も少なく、非常に低コストな技術である。また、前記したようなカルコゲン化合物を用いた場合に比べて加工精度が良く、微細パターンの加工に適用が可能であるというメリットがある。

#### 【0008】

##### 【非特許文献1】

電気学会技術報告第770号, 「先端リソグラフィ技術の開発動向」

##### 【非特許文献2】

Microelectronic Engineering 61-62(2002) 415-421

##### 【特許文献1】

特願平8-249493号

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記したような光吸収熱変換層を用いたレジストのパターニング方法では、当該光吸収熱変換層から発生した熱がレジストに伝えられる量には



限界があり、例えば、100 nmのパターンを形成しようとした場合、加工されるパターンの高さはせいぜい30 nm程度が限界であるという問題があった。また、特にパターン幅の小さい微細パターンであって、パターン高さのある、いわゆる高アスペクト比のパターニングを行う場合は被処理基板に対して垂直な加工が困難であるという欠点があった。さらには、発生する熱量を増加させて加工速度を上げる、もしくはパターニングの高さをかせぐために強いレーザーを照射して加熱するとレジストが蒸発してしまうという問題が発生していた。

#### 【0010】

そこで、本発明は上記の課題を解決した新規で有用なパターン形成材料およびパターン形成方法を提供することを統括的目的としている。

#### 【0011】

本発明の具体的な課題は、被処理基板上に微細パターン形成する際に、光および熱感応性物質層の下面および上面に光吸収熱変換層をそれぞれ配し、活性光を用いた熱による当該光および熱感応性物質層の加工を行うことで、効率よく当該光および熱感応性物質層のパターニングを行い、高アスペクト比の微細パターン加工を可能とすることである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するために、

被処理基板上に形成された光および熱感応性物質層と、前記光および熱感応性物質層の第1の側である前記被処理基板と前記光および熱感応性物質層の間に形成された第1の光吸収熱変換層と、前記第1の側から前記光および熱感応性物質層をはさんで対向する第2の側に形成された第2の光吸収熱変換層とを含むことを特徴とするパターン形成材料およびパターン形成方法を用いて解決する。

#### 【0013】

前記パターン形成材料およびパターン形成方法によれば、前記光および熱反応層が、前記第1の光吸収熱変換層および前記第2の光吸収熱変換層に挟まれる構造としているため、前記光および熱反応層を両面から効率よく加熱することが可能となる。その結果、当該光および熱感応性物質層の蒸発や変形が生じることな



く、良好な形状を保ちながら、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

次に、図面に基づき本発明の実施の形態について説明する。

##### [第1実施例]

図1は、本発明のパターン形成材料の構造の1例及びそれを用いたパターニング方法の原理を示す断面説明図である。パターン形成材料は被処理基板1の上に基板保護層2を介して第1の光吸収熱変換層3、第1の熱緩衝層4、光および熱感応性物質層5、第2の熱緩衝層6、第2の光吸収熱変換層7およびキャップ層8を順次積層した構造を有している。このような構造をもつパターン形成材料にレンズ9を通して、活性光10を照射すると、前記第1の光吸収熱変換層3及び前記第2の光吸収熱変換層7の働きにより、前記活性光10のエネルギーは熱11に変換される。その熱が前記第1の熱緩衝層4および前記第2の熱緩衝層6を伝搬し、前記光及び熱感応性物質層5の一部である成形部12を加熱し、化学反応を生じさせる。本図においては前記活性光10を被処理基板1の側から照射しているが、必要に応じて反対側から照射するようにしてもよい。各層の厚さは、2～200nmの範囲で選ばれるが、加工寸法や前記光及び熱感応性物質層5の材質によってはさらに薄く、もしくは厚くすることもできる。

#### 【0015】

また、前記活性光10は前記第1の光吸収熱変換層3で全て吸収されるわけではなく、通り抜ける光の割合も大きい。通り抜けた光を再び前記第2の光吸収熱変換層7で吸収させ、活性光10を効率よく熱に変換できる。従って、必要な活性光の出力も小さくて済み、そのために光吸収熱変換層を1層しか持たない従来例と比較して効率よく活性光を熱に変換することが可能である。その結果、従来生じていた、活性光の出力を過剰に増加させて光および熱感応性物質層を蒸発させてしまうといった問題を生じることが無い。このようにして、前記活性光10は前記第1の光吸収熱変換層3及び前記第2の光吸収熱変換層7で吸収され、熱に変換される。変換された熱は前記光および熱感応性物質層5に伝播して前記成



形部 12 に化学反応を生じさせる。次いで、この反応した領域をエッチングして除去するか、あるいは逆にその他の領域を除去することによりパターン形成を行うことができる。

#### 【0016】

ここで、活性光により当該活性光の回折限界を超えた微細パターンの形成が可能となる原理を図 2 に示す。

#### 【0017】

図 2 は、活性光が光吸収熱変換層に入射した際の、光強度および温度の分布を示すグラフである。図 2 を参照するに、スポット径 20 で示される径で入射する活性光 21 は、光強度分布 22 で示されるガウス分布を有してスポット中心の光強度が強く、光吸収熱変換層の温度は、温度分布 23 で示されるガウス分布となる。また、有効領域 24 で示す領域は、前記光および熱感応性物質が反応を起こす温度以上の領域であり、前記スポット径 21 より小さくなる。このように、温度分布がガウス分布を有し、反応に寄与する温度領域の分布が前記スポット径 21 より小さいことが重要である。この性質を利用し、さらに活性光の強度や照射時間を調整して前記光吸収熱変換層 3 および前記光吸収熱変換層 7 が発熱する状態を調整する。その結果、前記光および熱感応性物質層 5 においてスポット中心部のみで選択的に熱による化学反応を生じさせることができ、微細パターン加工が可能になり、加工に用いた活性光の回折限界をはるかに越えた微細パターンの加工が可能になる。

#### 【0018】

また、従来のように光および熱感応性物質層の下にのみ光吸収熱変換層を設けた構造では、光吸収熱変換層より光および熱感応性物質層へ伝播する熱量には限界があるため、光および熱感応性物質層の熱による反応が生じる高さ、すなわち加工が可能な高さには限界があった。しかし、本発明においては、前記光および熱反応層 5 が、前記光吸収熱変換層 3 および前記光吸収熱変換層 7 に挟まれる構造としているため、前記光および熱反応層を両面から効率よく加熱することが可能となり、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となる。



## 【0019】

また、本発明の光吸収熱変換層 3 および光吸収熱変換層 7 は、数 100℃に達することがあり、急激な温度上昇によって生じる問題の対策のため、以下に示す熱保護層を設けている。

## 【0020】

まず、前記光吸収熱変換層 3 で発生した熱により、前記被処理基板 1 が損なわれるのを防ぐために前記基板保護層 2 を前記被処理基板 1 の表面に設けている。前記基板保護層 2 の材料としては、例えば  $ZnS \cdot SiO_2$  のような無機化合物やポリイミドのような有機化合物を用いることができる。前記基板保護層 2 の厚さは、通常 50～500 nm の範囲内で選ばれることが好ましいが、使用する光の波長及び材質に依存するため、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。ただし、前記被処理基板 1 が耐熱性を有する場合には、特に設ける必要はない。

## 【0021】

また、前記光吸収熱変換層 3 および前記光変換熱変換層 7 の発熱による急激な温度上昇により、前記光および熱感応性物質層 5 が急激な変形、蒸発、膨張することがある。これを防止するため、前記光および熱感応性物質層 5 と前記第 1 の前記光吸収熱変換層 3 の間に前記第 1 の熱緩衝層 4 を、前記光および熱感応性物質層 5 と前記前記第 2 の光吸収熱変換層 7 の間に前記第 2 の熱緩衝層 6 をそれぞれ設けている。前記第 1 の熱緩衝層 4 および前記第 2 の熱緩衝層 6 の材料としては、前記基板保護層 2 と同じものを用いることができる。前記第 1 の熱緩衝層 4 および第 2 の熱緩衝層 6 の厚さは、5～100 nm、好ましくは 10～50 nm の範囲内で選ばれる。前記第 1 の熱緩衝層 4 および前記第 2 の熱緩衝層 6 の厚さは、熱の広がりに影響し、パターンニング形状に影響するため、所望のパターンニングの微細寸法より薄くするのが望ましい。また、前記第 1 の熱緩衝層 4 および前記第 2 の熱緩衝層 6 は、前記光及び熱感応性物質層 5 の耐熱性により、または活性光の照射条件などの違いによって省略した構造とすることも可能である。また、必要に応じて前記第 1 の熱緩衝層 4 および第 2 の熱緩衝層 6 のうち、いずれが一方の熱緩衝層のみを残してもよい。

## 【0022】



さらに前記光および熱感応性物質層 5 が急激な変形、蒸発、膨張するのを防ぐと同時に前記第 2 の光吸収熱変換層 7 が急激な変形、蒸発、膨張するのを防ぐために、前記第 2 の光吸収熱変換層 7 の上に前記キャップ層 10 を設けることができる。前記キャップ層 10 の材料としては、透明プラスチック、透明ガラス、誘電体などが用いられる。また、前記キャップ層 10 の厚さは、5～200 nm、好ましくは 10～50 nm の範囲内で選ばれるが、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。また、前記キャップ層 10 に関しても、光及び熱感応性物質の耐熱性により、または活性光の照射条件などの違いによって、省略した構造とすることも可能である。

#### 【0023】

また、これらの構造をもつ、本発明のパターン形成材料における被処理基板 1 の材料としては、一般にリソグラフィ法により電子、電気部品を製造する際に、基板として通常用いられているものの中から任意に選んで用いることができる。このようなものとしては、例えば、ケイ素、タンタル、アルミニウム、ガリウムヒ素、ガラス板のような無機質基板やポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などのプラスチック基板などがある。そのほかアルミニウム、タンタル、酸化ケイ素などの無機質基板やガラス板上にアルミニウムやタンタルを蒸着したものや光硬化性樹脂層で被覆したものも用いることができる。

#### 【0024】

また、前記光及び熱感応性物質層 5 の材料としては、加熱又は活性光の照射により、性質が変化して、現像処理によりパターンを顕出しうる性能をもつ物質であればどのようなものも用いることができる。このようなものとしては、例えばこれまでリソグラフィ法により電子、電気部品を製造する際に用いられていたポジ型及びネガ型のホトレジストを挙げることができる。電子線レジストなども熱により変化するので使用する事が可能である。

#### 【0025】

次に、第 1 の光吸収熱変換層 3 および第 2 の光吸収熱変換層 7 の材料としては、光を吸収して熱に変換する機能をもつものであればどのようなものを用いても



よい。このような材料としては、例えば、DVD-RAMの記録層として用いられている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のような $\text{Ge-Sb-Te}$ 合金や、 $\text{Sb}$ 金属、 $\text{Ag-In-Sb-Te}$ 合金、 $\text{Ag-In-Sb-Te-V}$ 合金のような合金、ニオブ酸リチウム、メチルニトロアニリンのような化合物がある。

#### 【0026】

本発明のパターン形成材料における前記光及び熱感応性物質層5の厚さとしては、 $10\sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $50\sim 200\text{ nm}$ の範囲内が選ばれる。また、前記光吸収熱変換層3および前記光吸収熱変換層7の厚さとしては $5\sim 300\text{ nm}$ 、好ましくは $10\sim 150\text{ nm}$ の範囲内が選ばれる。前記第1の光吸収熱変換層3および前記第2の光吸収熱変換層7の厚さは、使用する光の波長及び材質に依存するため、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。

#### 【0027】

次に、前記したパターン形成材料を用いて、実際に微細パターンの形成を行う方法について、図面に基づき、手順を追って説明する。

#### 〔第2実施例〕

図3(A)、(B)および図4(C)、(D)は、本発明の微細パターン形成方法の例を示す工程図である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

#### 【0028】

まず、図3(A)においては、被処理基板1の上に基板保護層2を介して第1の光吸収熱変換層3、第1の熱緩衝層4、光及び熱感応性物質層5、第2の熱緩衝層6、第2の光吸収熱変換層7、キャップ層8からなるパターン形成材料が形成されている。前記光および熱感応性物質層5には、ポジ型ホトレジストを用いている。また、前記被処理基板1の下には活性光を集光するためのレンズ9が設置されている。

#### 【0029】

次に、図3(B)において活性光10、例えばレーザー光を照射して前記第1の光吸収熱変換層3および前記第2の光吸収熱変換層7の一部において熱11を発生させ、前記光及び熱感応性物質層5の成形部12を選択的に加熱すると、ポ



ジ型ホトレジストである前記成形部 12 は、熱によって光に感応しない物質に変化する。この場合、前記前記光および熱反応層 5 が、前記第 1 の光吸収熱変換層 3 および前記第 2 の光吸収熱変換層 7 に挟まれる構造としているため、前記光および熱反応層 5 を両面から効率よく加熱することが可能となり、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となる。

#### 【0030】

次に、図 4 (C) において、第 2 の熱緩衝層 6、第 2 の光吸収熱変換層 7 およびキャップ層 8 の剥離後、別の活性光例えば青色光 13 を全面にわたって照射すると、前記成形部 12 以外の削除部 12' が反応し、現像液に溶解する物質に変化する。また、前記別の活性光の照射は、第 2 の熱緩衝層 6、第 2 の光吸収熱変換層 7 およびキャップ層 8 の剥離の前に行っても同じ結果が得られる。

#### 【0031】

次に、図 4 (D) において、現像処理を行うと、前記削除部 12' が剥離されてレジストの成形部 12 のみが残し、パターンが形成される。

#### 【0032】

前記光及び熱感応性物質層 5 の上に堆積している、前記第 2 の熱緩衝層 6、前記第 2 の光吸収熱変換層 7 および前記キャップ層 8 を剥離する方法として、ドライエッチング、ウェットエッチングどちらの方法でも剥離可能である。ドライエッチングには反応性イオンエッチング (RIE) 法やスパッタエッチング法などが挙げられる。ウェットエッチングでは、HF、KOH、HCl などが用いられる。本発明は、ここに挙げた方法や溶液の種類によるものではなく、剥離可能な方法であれば問題はない。

#### 【0033】

また、本実施例に用いる光源としては、一般の微細パターン描画の際に使用されている各種活性光の中から必要に応じ適宜選んで用いることができる。また図 3 (B) の工程に用いた前記活性光 10 と、図 4 (C) の工程に用いた前記別の活性光 13 は、例えばそれぞれ、異なる波長のものを用いることも可能であるが、同一の波長のものを用いることも可能であり、光および熱感応性物質の特性に



あわせて適宜選択すればよい。このような活性光としては、可視光、深紫外光、i 線、g 線、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザーなどがある。

### [第3実施例]

また、前記した第2実施例は図5 (A), (B) および図6 (C), (D) に示すように変更することが可能である。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

### 【0034】

まず図5 (A) を参照するに、前記被処理基板1の上に前記第1の光吸収熱変換層3、前記光及び熱感应性物質層5および前記第2の光吸収熱変換層7からなるパターン形成材料が形成されている。この場合、前記基板保護層2、前記第1の熱緩衝層4、前記第2の熱緩衝層6および前記キャップ層8が省略された構成となっている。前記したように、これら熱保護層およびキャップ層は前記被処理基板1の耐熱性および前記光および熱感应性物質層5の耐熱性、前記活性光の強度などの条件により、省略した構成とすることが可能である。

### 【0035】

次に、図5 (B) において活性光10、例えばレーザー光を照射して前記第1の光吸収熱変換層3および前記第2の光吸収熱変換層7の一部において熱11を発生させ、前記光及び熱感应性物質層5の成形部12を選択的に加熱すると、ポジ型ホトレジストである前記成形部12は、熱によって光に感应しない物質に変化する。この場合、前記前記光および熱反応層5が、前記第1の光吸収熱変換層3および前記第2の光吸収熱変換層7に挟まれる構造としているため、前記光および熱反応層5を両面から効率よく加熱することが可能となり、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となる。

### 【0036】

次に、図6 (C) において、第2の光吸収熱変換層7の剥離後、前記別の活性光、例えば青色光13を全面にわたって照射すると、前記成形部12以外の削除部12' が反応し、現像液に溶解する物質に変化する。また、前記別の活性光の照射は、前記第2の光吸収熱変換層7の剥離の前に行っても同じ結果が得られる。



## 【0037】

次に、図6 (D) において、現像処理を行うと、前記削除部12' が剥離されてレジストの成形部12のみが残り、パターンが形成される。

## [第4実施例]

また、第4実施例を図7 (A), (B) および図8 (C), (D) に示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

## 【0038】

図7 (A)、図8 (C) および図8 (D) に示す工程は、それぞれ第2実施例の図3 (A)、図4 (C) および図4 (D) に示した工程と同一である。

## 【0039】

図7 (B) を参照するに、前記レンズ9の周囲には前記被処理基板1を加熱するための長波長の活性光15を照射するランプヒータ14が設置されている。前記ランプヒータ14によって前記光および熱感応性物質層5が加熱されるため、前記光吸収熱変換層3および光吸収熱変換層7からの発熱との相乗効果で前記光および熱反応性物質層5の熱による反応が促進される。また、このため前記活性光10の照射量を低く抑えることが可能となる。

## 【0040】

また、加熱機構はランプヒータに限定されるものではなく、例えば前記被処理基板1を保持する保持台（図示せず）に設置される抵抗ヒータなどの電氣的なヒータを用いることも可能である。

## [第5実施例]

次に、第5実施例を図9 (A), (B) および図10 (C) ~ (D) に示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

## 【0041】

まず、図9 (A) におけるパターン形成材料の構成は図3 (A) の第2実施例の場合と同じである。

## 【0042】

次に図9 (B) において、前記活性光13を照射して前記光および熱感応性物



質層 5 全体を、前記現像液に可溶性性質に変化させる。なお、本工程における前記活性光 13 の照射は、前記キャップ層 8、前記第 2 の光吸収熱変換層 7 および前記第 2 の熱緩衝層 6 が形成される前に行うことも可能である。

#### 【0043】

次に、図 10 (C) において活性光 10、例えばレーザー光を照射して前記第 1 の光吸収熱変換層 3 および前記第 2 の光吸収熱変換層 7 の一部において熱 11 を発生させ、前記光及び熱感应性物質層 5 の成形部 12 を選択的に加熱すると、ポジ型ホトレジストである前記成形部 12 は、現像液に可溶性性質から不溶性性質に再び変化する。これは、以下の反応による。前記図 9 (B) の工程において前記活性光を照射された際に、前記光および熱反応性物質層中には  $H^+$  (プロトン) が発生する。本工程において光および熱反応性媒体であるポジ型ホトレジストが加熱されると前記  $H^+$  が触媒となって架橋反応が起こり、現像液に不溶性性質に変化する。また、本実施例においても同様に、前記前記光および熱反応層 5 が、前記第 1 の光吸収熱変換層 3 および前記第 2 の光吸収熱変換層 7 に挟まれる構造としているため、前記光および熱反応層 5 を両面から効率よく加熱することが可能となり、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となっている。

#### 【0044】

次に図 10 (D) において前記第 2 の熱緩衝層 6、第 2 の光吸収熱変換層 7 およびキャップ層 8 の剥離を行う。

#### 【0045】

次に図 10 (E) において、現像を行い、前記削除部 12' の剥離を行って前記成形部 12 のパターニングが完成する。

#### [第 6 実施例]

また、ここまでは光および熱感应性物質にポジ型ホトレジストを用いた例を示したが、ネガ型ホトレジストを用いても、同様なパターニングを行うことが可能である。以下に、ネガ型ホトレジストを用いた例である、図 11 (A)、(B) および図 12 (C)、(D) を示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。



## 【0046】

まず、図11 (A) を参照するに、前記光および熱感応性物質層5にネガ型ホトレジストが用いられている以外は、第2実施例の図3 (A) と同一の構成である。

## 【0047】

次に、図11 (B) において、活性光10、例えばレーザー光を照射して前記第1の光吸収熱変換層3および前記第2の光吸収熱変換層7の一部において熱11を発生させ、前記光及び熱感応性物質層5の成形部12を選択的に加熱すると、ネガ型ホトレジストである前記成形部12は、現像液に可溶性性質から不溶性性質に変化する。

## 【0048】

また、図12 (C) ~ (D) においては、第5実施例の場合の図10 (D) ~ (E) の工程と同一であり、前記第2の熱緩衝層6、第2の光吸収熱変換層7およびキャップ層8の剥離を行った後、現像を行って前記削除部12' の剥離を行って前記成形部12のパターニングが完成する。

## 【0049】

このように、ネガ型ホトレジストを用いた場合もポジ型ホトレジストを用いた場合と同様にパターニングを行うことが可能であり、微細パターンでかつパターン高さの高い、いわゆる高アスペクト比のパターニングが可能となる。

## 【0050】

次に、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## [第7実施例]

第2実施例の図3 (A) に示すパターン形成材料の構造における被処理基板1としてポリカーボネート製ディスク基板 (厚さ600 nm) を、基板保護層2としてZnS・SiO<sub>2</sub> (厚さ200 nm) を、第1光吸収熱変換層3および第2の光吸収熱変換層7としてGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>層 (各厚さ15 nm) を、第1の熱緩衝層4および第2の熱緩衝層6としてZnS・SiO<sub>2</sub> (各厚さ20 nm)、キャップ層8としてZnS・SiO<sub>2</sub> (厚さ20 nm)、光および熱感応性物質



層5として厚さ70 nmのポジ型ホトレジスト層（クラリアント社製、製品名「AZ5214-e」）をそれぞれ用い、パターン形成材料を構成し、第2実施例に前記した方法に基づき以下の方法でパターンニングを行った。

#### 【0051】

まず、前記したパターン形成材料が構成された被処理基板をディスクの上に載置し、その基板側から波長635 nmのレーザー光を照射した。この際の光学系の開口数は0.6、使用した波長は635 nmであり、回折限界は、530 nmであるので、熱を用いずに、光で直接反応させた場合は、これ以下の寸法の微細パターンを描画することはできない。

#### 【0052】

次に、光ディスクドライブテスターを用いて、この材料を線速6 m/sで回転させ、絞った出力3 mWのレーザー光を一回転だけ照射した。また、照射した後、300 nmレーザー照射の位置を変え、近接したラインを描画した。

#### 【0053】

剥離工程については、キャップ層8及び第2の熱緩衝層6の剥離には濃度1%のフッ化水素（HF）水溶液、第2の光吸収熱変換層7の剥離には、水酸化カリウム水溶液（濃度10%）と過酸化水素水（濃度35%）を1:5で混ぜた溶液を用いた。また、現像液には有機アルカリ水溶液（東京応化工業社製NMD-W）を用いて現像を行った。

#### 【0054】

このようにして得た微細パターンを原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope）で観察した結果を図13に写真図で示す。本図中の矢印で示したラインが作製したパターンである。線幅130 nmのラインが近接して存在していることがわかる。また、このパターンニングの高さは最高60 nmではほぼレジストの厚さと同じであり、レジストの蒸発や変形が生じることなく、良好な形状で従来に比べて高アスペクト比のパターンニングが可能となったことがわかる。

#### 【0055】

また、本実施例に用いた光学系は一般的な可視光のレーザーを用いており、現



在、微細パターン形成に用いられている真空紫外光（VUV）、X線などを用いる光リソグラフィー法に比べて非常に安価な方法である。

#### 【0056】

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

#### 【0057】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、被処理基板上に微細パターン形成する際に、光および熱感応性物質層の下面および上面に光吸収熱変換層をそれぞれ配し、活性光を用いた熱による当該光および熱感応性物質層の加工を行うことで、効率よく当該光および熱感応性物質層のパターニングを行うことを可能とした。その結果、当該光および熱感応性物質層の蒸発や変形が生じることなく、良好な形状で、従来に比べて高アスペクト比のパターニングが可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明のパターン形成材料の構造の例及びそれを用いたパターニング方法の原理を示す断面説明図である。

#### 【図2】

活性光が光吸収熱変換層に入射した際の光強度および温度の分布を示す図である。

#### 【図3】

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その1）である。

#### 【図4】

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その2）である。

#### 【図5】

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その3）である。

#### 【図6】

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その4）である。



**【図 7】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 5）である。

**【図 8】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 6）である。

**【図 9】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 7）である。

**【図 10】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 8）である。

**【図 11】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 9）である。

**【図 12】**

本発明のパターン形成方法を示すフロー図（その 1）である。

**【図 13】**

微細パターンを原子間力顕微鏡で観察した結果を示す図である。

**【符号の説明】**

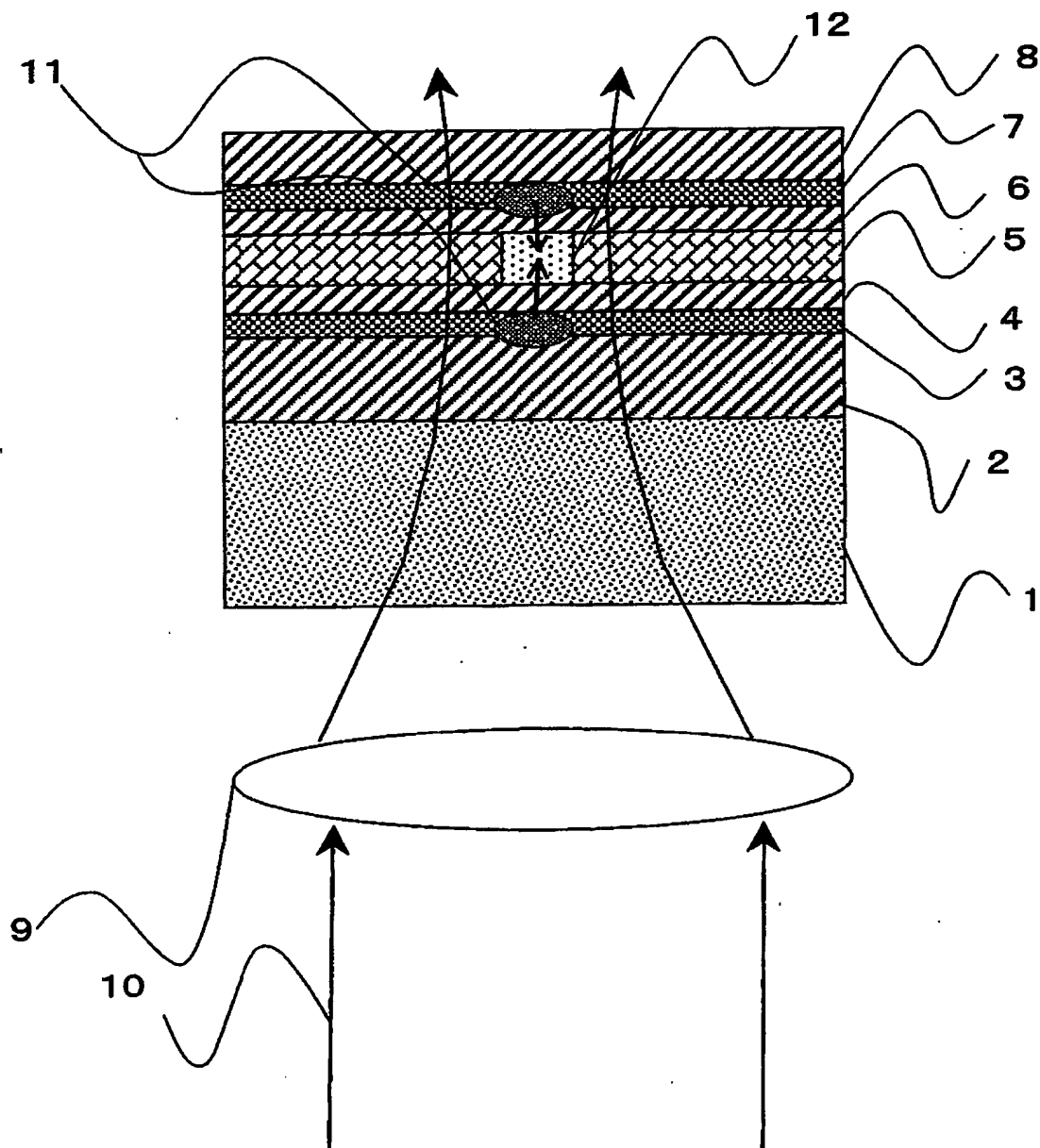
- 1 被処理基板
- 2 基板保護層
- 3, 5 光吸収熱変換層
- 4, 7 熱緩衝層
- 5 光および熱感应性物質層
- 8 キャップ層
- 9 レンズ
- 10, 13, 15 活性光
- 11 熱
- 12 成形部
- 12' 削除部
- 14 ランプヒータ



【書類名】

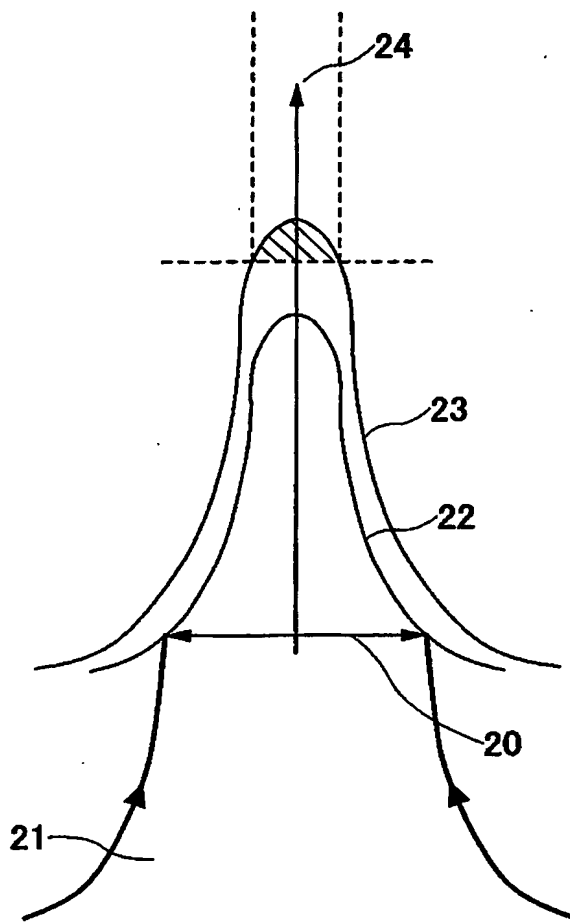
図面

【図 1】



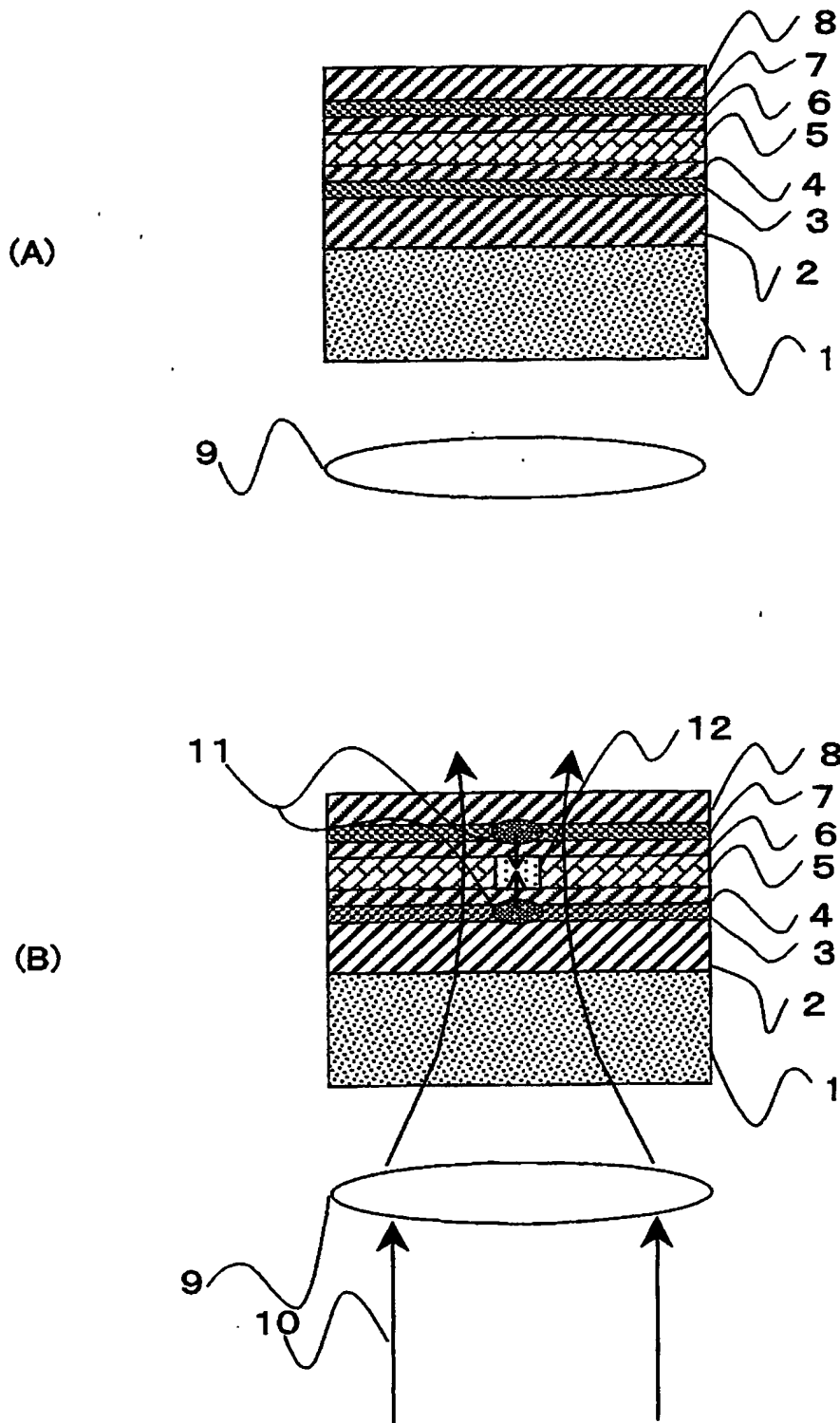


【図 2】



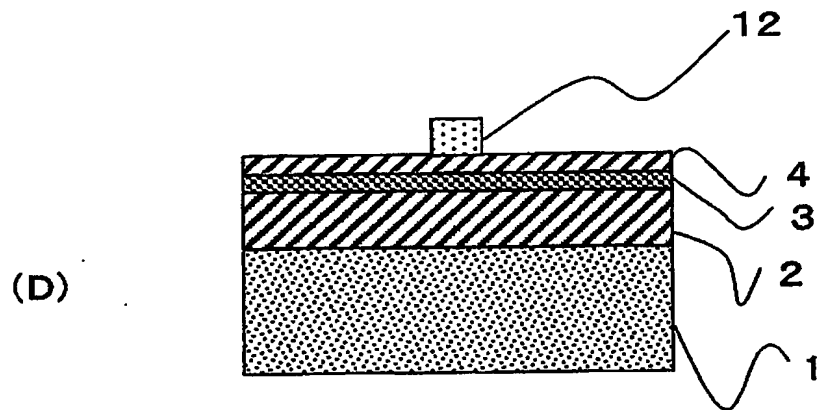
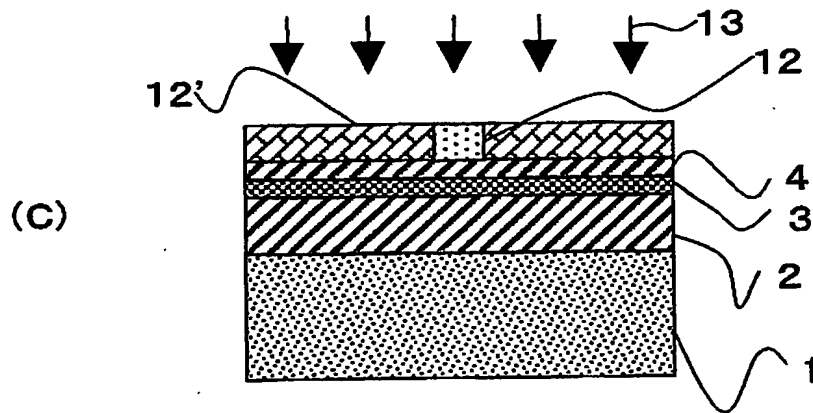


【図 3】



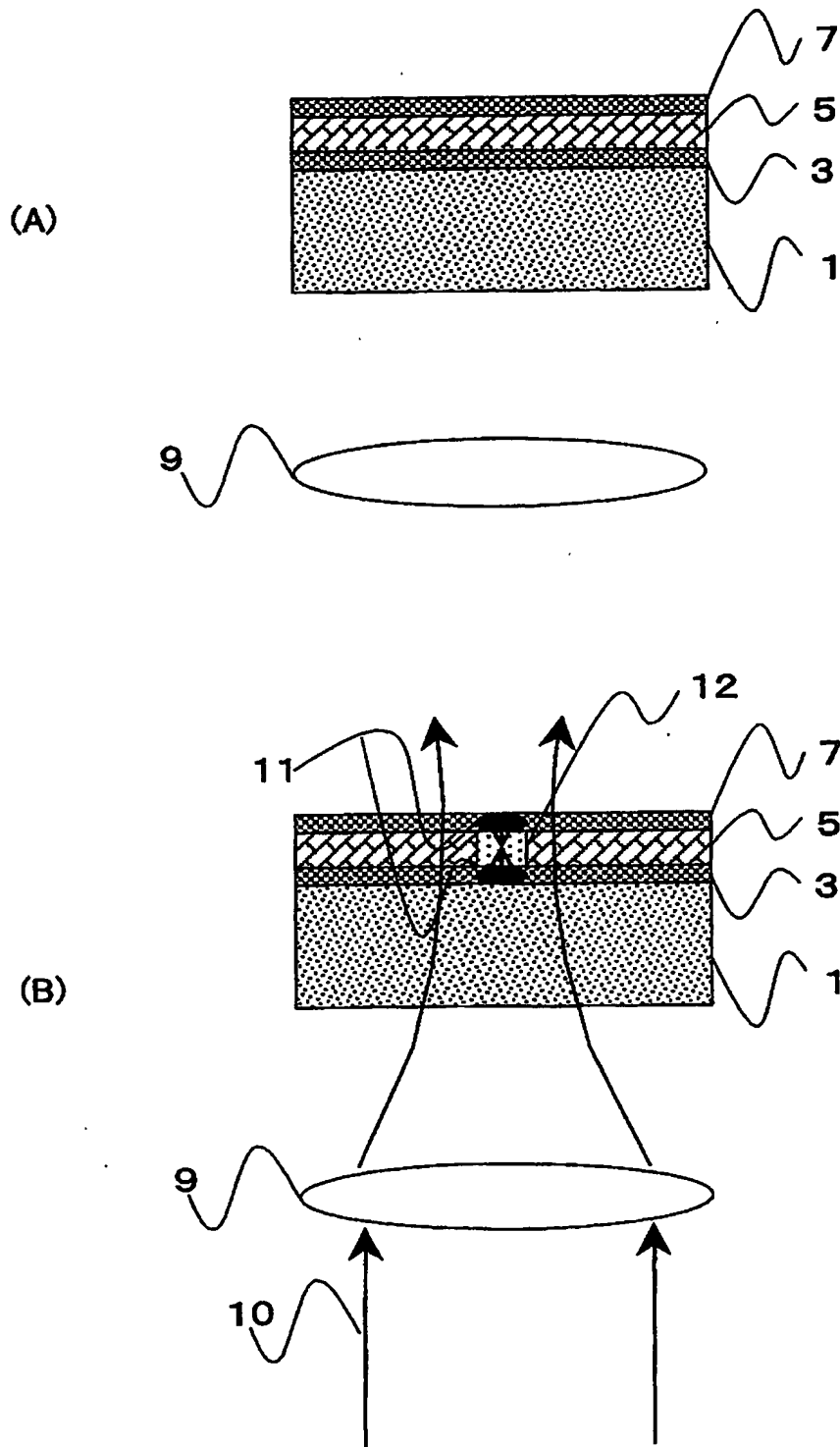


【図 4】



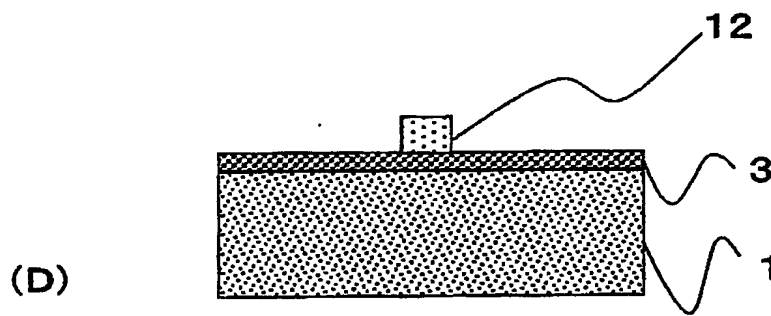
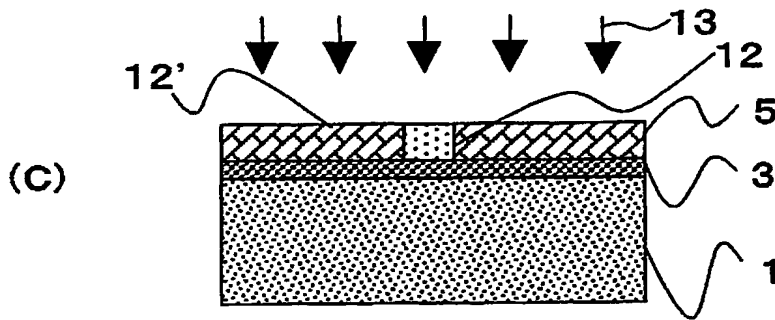


【図 5】



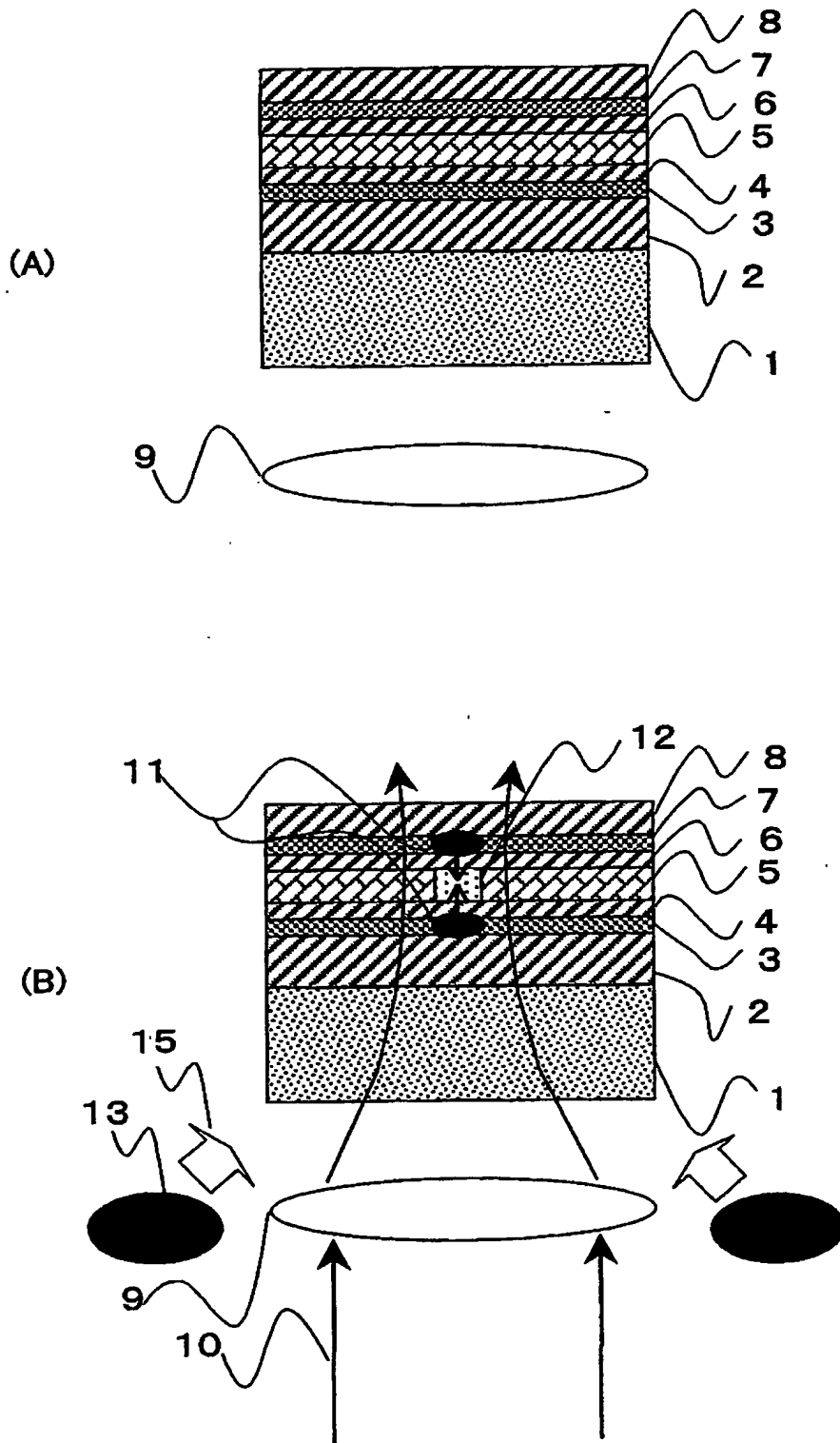


【図 6】



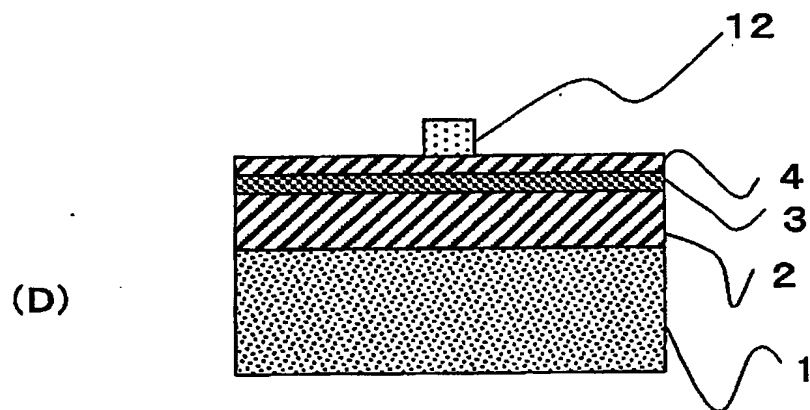
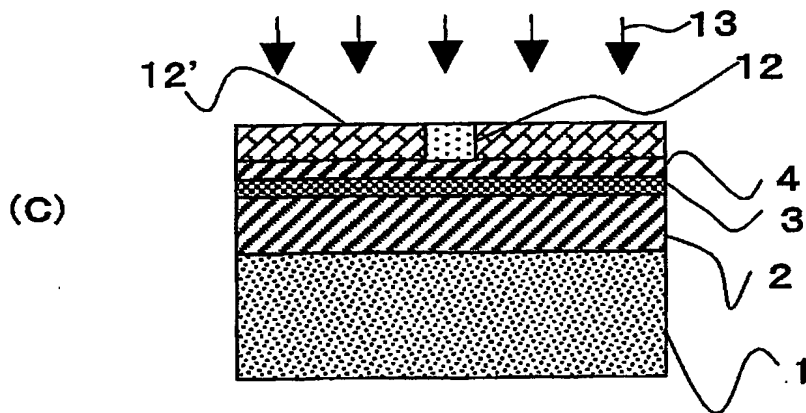


【図 7】



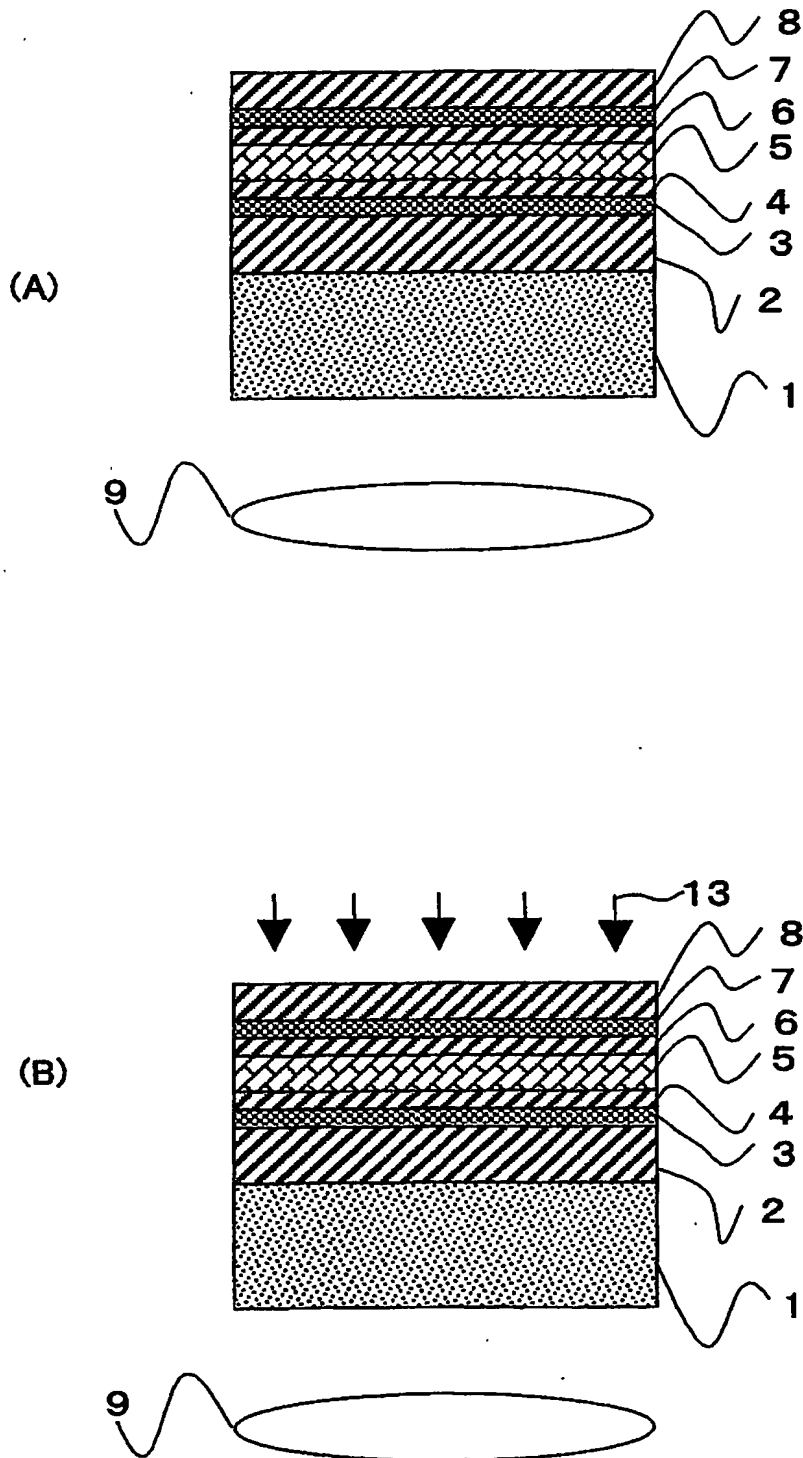


【図 8】



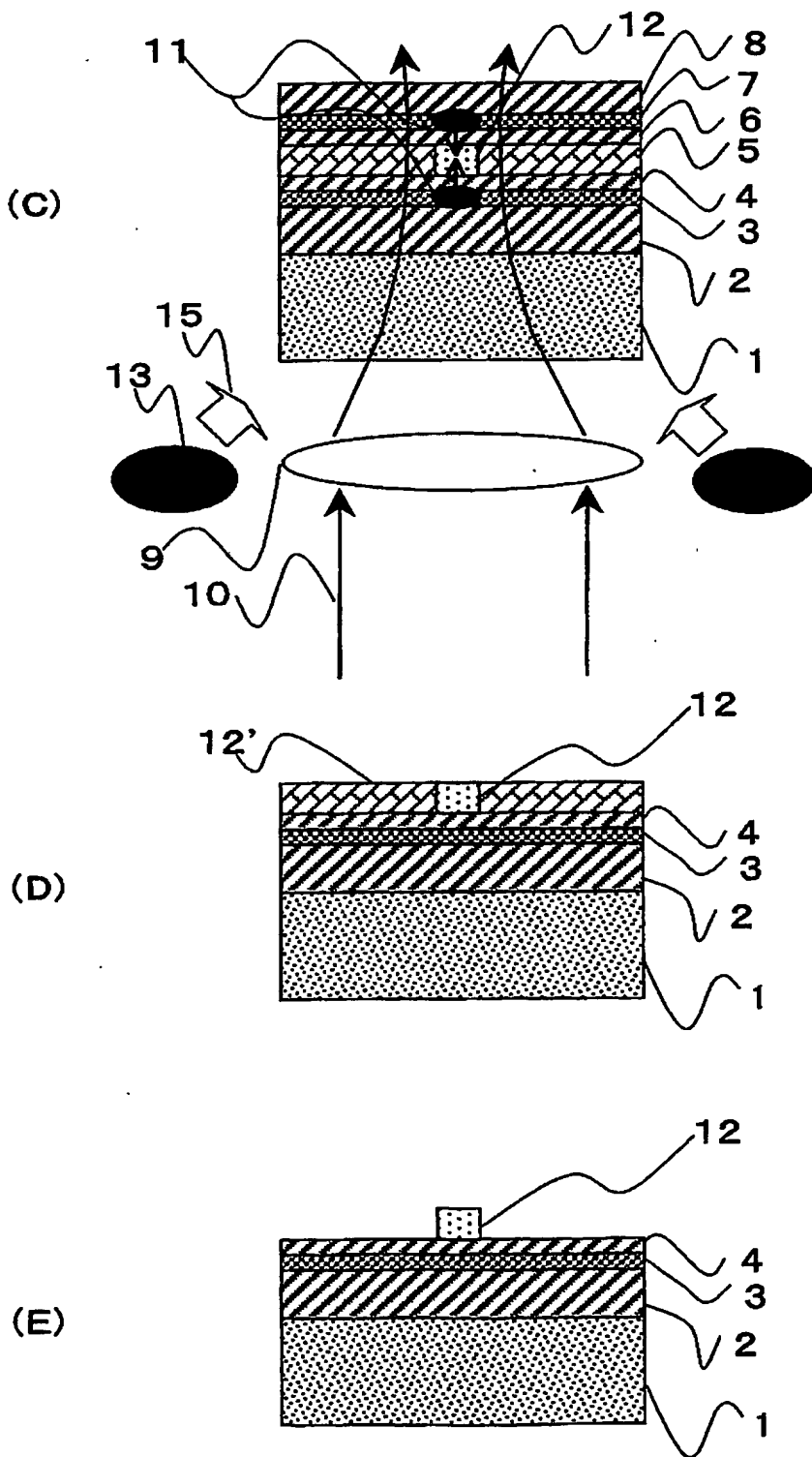


【図 9】



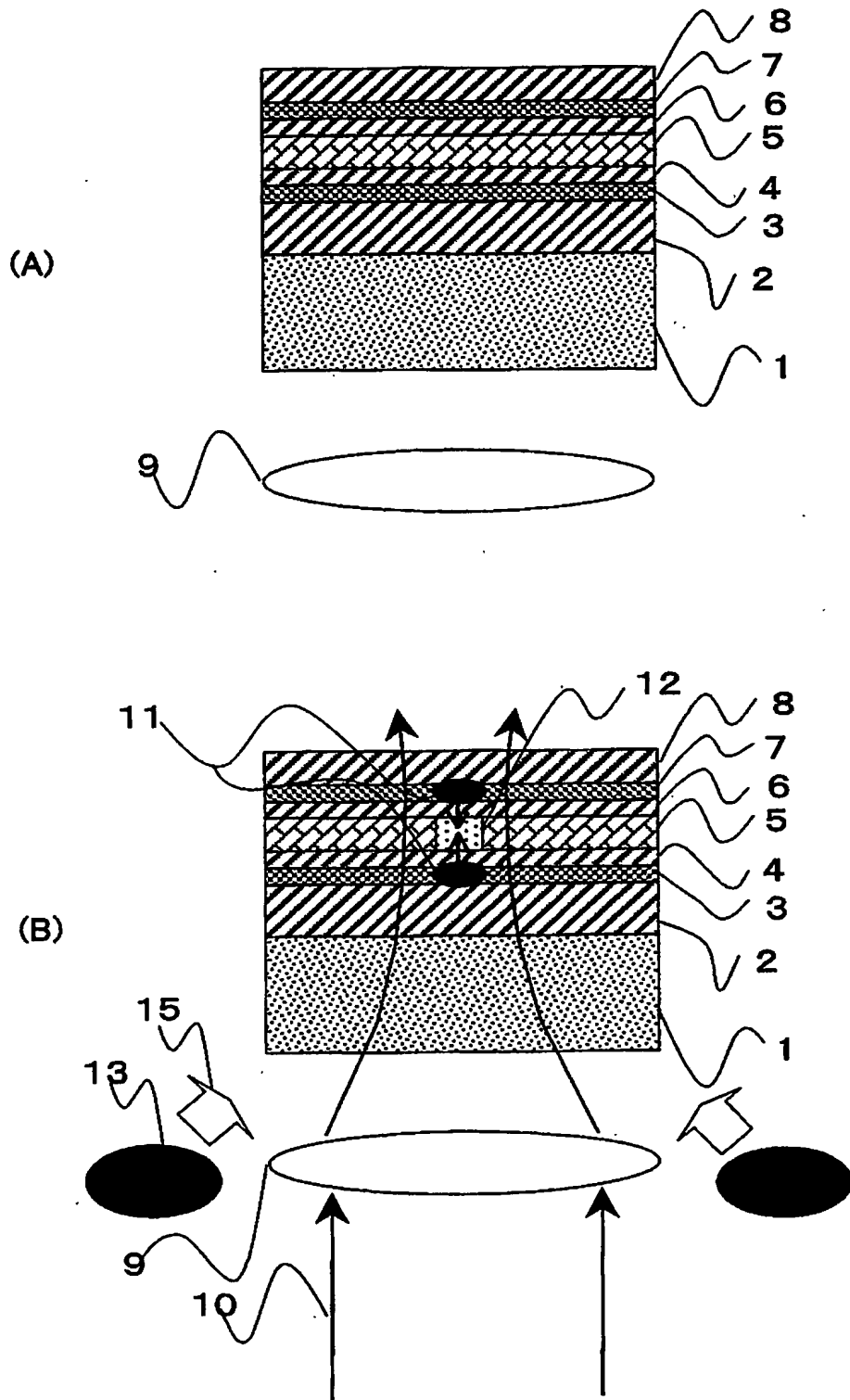


【図10】



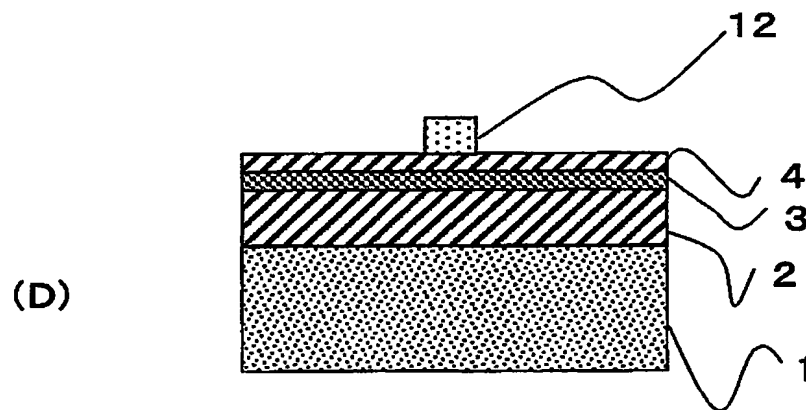
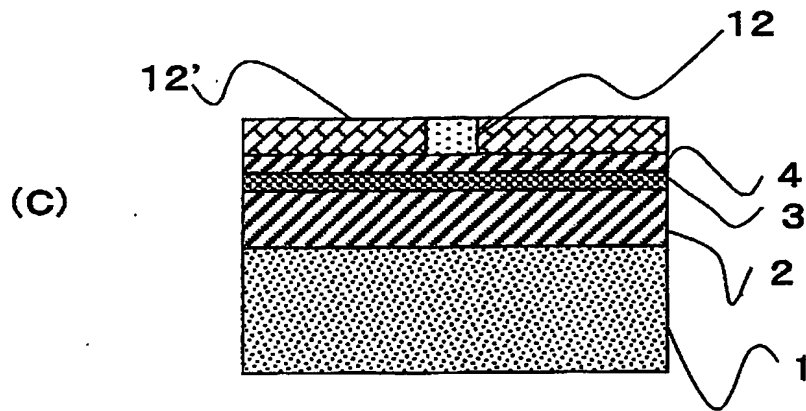


【図11】



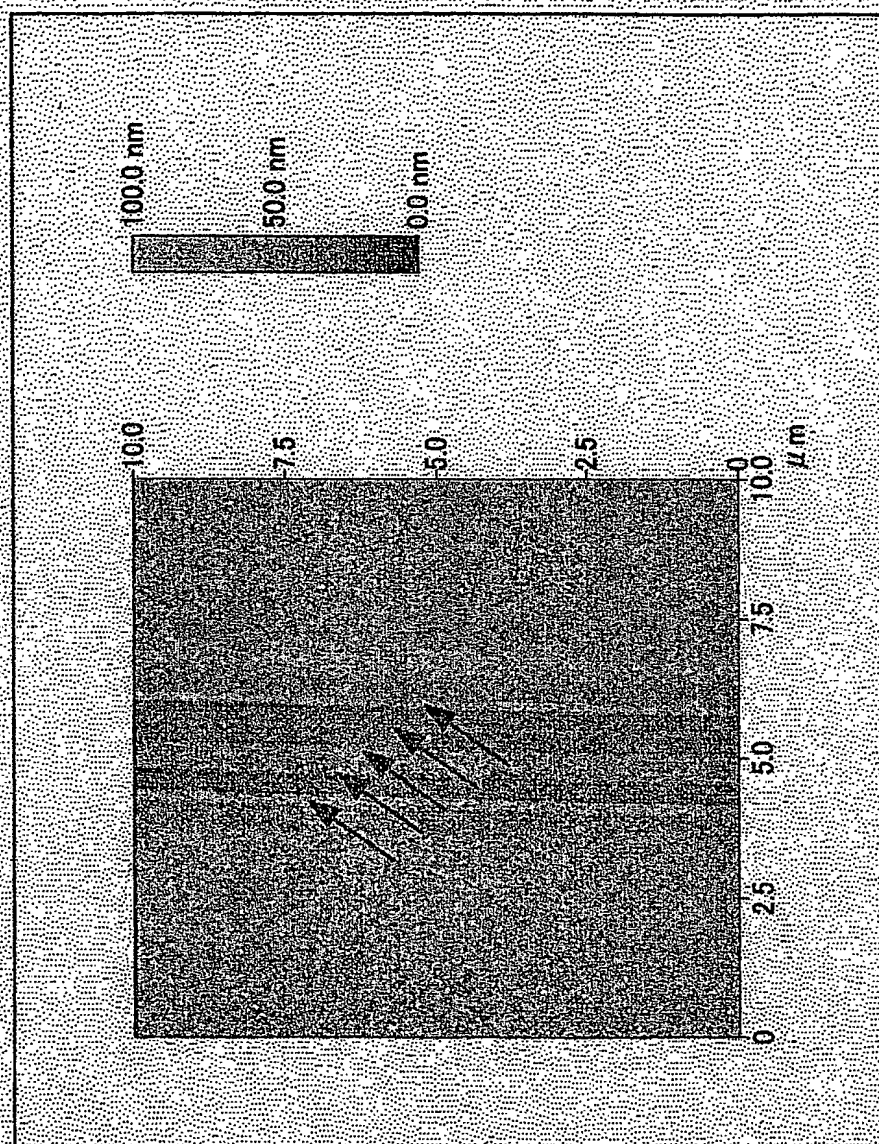


【図 12】





【図 13】



BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被処理基板上に微細パターンを加工する際に、レジストの下面および上面に光吸収熱変換層を配し、熱によるレジストの加工を行うことで高アスペクト比の微細パターン加工を可能とする。

【解決手段】 被処理基板上に形成された光および熱感応性物質層と、前記光および熱感応性物質層の第1の側である前記被処理基板と前記光および熱感応性物質層の間に形成された第1の光吸収熱変換層と、前記第1の側から前記光および熱感応性物質層をはさんで対向する第2の側に形成された第2の光吸収熱変換層とを含むことを特徴とするパターン形成材料。

【選択図】 図1



【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 415-02330

【提出日】 平成15年 5月16日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2002-308679

【承継人】

    【識別番号】 390019839

    【氏名又は名称】 三星電子株式会社

【承継人代理人】

    【識別番号】 100070150

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊東 忠彦

    【電話番号】 03-5424-2511

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002989

    【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

    【物件名】 承継人であることを証明する書面 1

    【援用の表示】 特願2002-092662、平成15年5月16日提出の出願人名義変更届

    【包括委任状番号】 9100420

    【物件名】 同意書 1

    【援用の表示】 特願2002-092662、平成15年5月16日提出の出願人名義変更届

【ブルーフの要否】 要



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-308679
受付番号	50300818250
書類名	出願人名義変更届
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成 15 年 7 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	390019839
【住所又は居所】	大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞 4 1 6
【氏名又は名称】	三星電子株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】	100070150
【住所又は居所】	東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 階
【氏名又は名称】	伊東 忠彦



特願 2002-308679

出願人履歴情報

識別番号

[500356706]

1. 変更年月日

2000年 7月25日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋浜町2丁目31番1号 浜町センタービル

氏 名

日本サムスン株式会社



特願 2002-308679

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所



特願 2002-308679

出願人履歷情報

識別番号

[390019839]

1. 変更年月日

1993年 2月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞 4 1 6

氏 名

三星電子株式会社